

REC'D 17 NOV 2004

WIPO PCT

PA 1201603

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

July 27, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 10/712,707

FILING DATE: November 13, 2003

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS




P. SWAIN

Certifying Officer

BEST AVAILABLE COPY

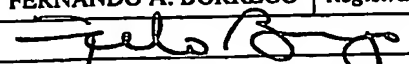
PATENT APPLICATION SERIAL NO. _____

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

11/19/2003 HBELETE1 00000015 233425 10712707
01 FC:1001 770.00 DA

PTO-1556
(5/87)

Please type a plus sign (+) inside this box → **X**Approved for use through 10/31/2002. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL <i>(Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))</i>		Attorney Docket No. 12250	
		First Inventor THOMAS OSTROWSKI	
		Title	VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN
		Express Mail Label No. EL900587912US	
APPLICATION ELEMENTS <i>See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents</i>		ADDRESS TO: Mailstop Patent Application Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450	
1. <input checked="" type="checkbox"/> Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17) <i>(Submit an original and a duplicate for fee processing)</i> 2. <input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. 3. <input checked="" type="checkbox"/> Specification [Total Pages (16)] <i>(preferred arrangement set forth below)</i> Descriptive title of the invention Cross reference to related applications Statement regarding Fed sponsored R & D Reference to sequence listing, a table, or a Computer program listing appendix Background of the Invention Brief Summary of the invention Brief Description of the Drawings Detailed description Claim(s) Abstract of the Disclosure 4. <input type="checkbox"/> Drawing(s) (35 USC 113) [Total Sheets ()] 5. <input type="checkbox"/> Oath or Declaration [Total Pages ()] a. <input type="checkbox"/> Newly executed (original copy) b. <input type="checkbox"/> Copy from a prior application (37 CFR 1.63 (d)) <i>(for continuation/divisional with Box 18 completed)</i> i. <input type="checkbox"/> DELETION OF INVENTOR(S) Signed statement attached deleting inventor(s) Named in the prior application, see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b). 6. <input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76		7. <input type="checkbox"/> CD-ROM or CD-R in duplicate, large table or Computer Program (Appendix) 8. <input type="checkbox"/> Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission <i>(if applicable, all necessary)</i> a. <input type="checkbox"/> Computer Readable Form (CRF) b. Specification Sequence Listing on: i. <input type="checkbox"/> CD-ROM or CD-R (2 copies); or ii. <input type="checkbox"/> paper c. <input type="checkbox"/> Statements verifying identity of above copies	
		ACCOMPANYING APPLICATION PARTS	
		9. <input type="checkbox"/> Assignment Papers (cover sheet & document(s)) 10. <input type="checkbox"/> 37 CFR 3.73(b) Statement <input type="checkbox"/> Power of Attorney <i>(when there is an assignee)</i> 11. <input type="checkbox"/> English Translation Document (if applicable) 12. <input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement <input type="checkbox"/> Copies of IDS (IDS)/PTO-1449 Citations 13. <input type="checkbox"/> Preliminary Amendment 14. <input checked="" type="checkbox"/> Return Receipt Postcard (MPEP 503) <i>(Should be specifically itemized)</i> 15. <input type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s) <i>(if foreign priority is claimed)</i> 16. <input type="checkbox"/> Request and Certification under 35 USC 122 (b)(2)(B)(i). Applicant must attach form PTO/SB/35 or its equivalent. 17. <input type="checkbox"/> Other: _____	
18. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below and in a preliminary amendment, or in an Application Data sheet under 37 CFR. 76: <input type="checkbox"/> Continuation <input type="checkbox"/> Divisional <input type="checkbox"/> Continuation-in-part (CIP) of prior application no.: _____ Prior application information: Examiner: _____ Group Art Unit: _____ For CONTINUATION or DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 5b, is considered a part of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.			
19. CORRESPONDENCE ADDRESS			
<input checked="" type="checkbox"/> Customer Number or Bar Code Label		28484 (Insert Customer No. or Attach bar code label here)	
		or <input type="checkbox"/> Correspondence address below	
Name			
Address			
City	State	Zip Code	
Country	Telephone	Fax	
Name (Print/Type) FERNANDO A. BORREGO		Registration No. (Attorney/Agent) 34,780	
Signature 		Date 11/13/03	

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Box Patent Application, Washington, DC 20231

 6834 USPTO
10712707


FEE TRANSMITTAL for FY 2001

Patent fees are subject to annual revision.

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT/ (\$ 770.00

Complete if Known

Application Number N/A
Filing Date March 11
First Named Inventor THOMAS OSTROWSKI ET AL.
Examiner Name N/A
Group / Art Unit N/A
Attorney Docket No. 12250

METHOD OF PAYMENT (check one)

1. X The Commissioner is hereby authorized to charge indicated fees and credit any over payments to:

Deposit Account No. 23-3425

Deposit Account Name BASF CORPORATION

Charge Any Additional Fee Required
Under 37 CFR 1.16 and 1.17
Applicant claims small entity status.
See 37 CFR 127

2. Payment Enclosed:
Check ☐ Money Order ☐ Other ☐

FEE CALCULATION

1. BASIC FILING FEE

Large Entity		Small Entity		Fee Description	Fee Paid
Fee Code	Fee (\$)	Fee Code	Fee (\$)		
101	710	201	355	Utility filing fee	\$770.00
106	320	206	160	Design filing fee	
107	480	207	245	Plant filing fee	
108	710	208	355	Reissue filing fee	
114	150	214	75	Provisional filing fee	
SUBTOTAL (1)					(\$ 770.00

2. EXTRA CLAIM FEES

Total Claims		Extra Claims		Fee from below	Fee Paid
11	20**	0	X	0	
1	3**	0	X	0	
Multiple Dependent					

**or number previously paid, if greater; For Reissues, see below

Large Entity		Small Entity		
Fee Code	Fee (\$)	Fee Code	Fee (\$)	Fee Description
103	18	203	9	Claims in excess of 20
102	68	202	40	Independent claims in excess of 3
104	290	204	135	Multiple dependent claim, if not paid
109	80	209	40	** Reissue independent claims over original patent
110	18	210	9	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent

3. ADDITIONAL FEES

Large Entity		Small Entity		Fee Description	Fee Paid
Fee Code	Fee (\$)	Fee Code	Fee (\$)		
105	130	205	65	Surcharge - late filing fee or oath	
127	50	227	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	
139	130	139	130	Non-English specification	
147	2,520	147	2,520	For filing a request for reexamination	
112	920*	112	920*	Requesting publication of SIR prior to Examiner action	
113	1,840*	113	1,840*	Requesting publication of SIR after Examiner action	
115	110	215	55	Extension for reply within first month	
116	390	216	195	Extension for reply within second month	
117	890	217	445	Extension for reply within third month	
118	1,390	218	695	Extension for reply within fourth month	
128	1,890	228	945	Extension for reply within fifth month	
119	310	219	155	Notice of Appeal	
120	310	220	155	Filing a brief in support of an appeal	
121	270	221	135	Request for oral hearing	
138	1,510	138	1,510	Petition to Institute a public use proceeding	
140	110	240	55	Petition to revive - unavoidable	
141	1,240	241	620	Petition to revive - unintentional	
142	1,240	242	620	Utility issue fee (or reissue)	
143	440	243	220	Design issue fee	
144	600	244	300	Plant issue fee	
122	130	122	130	Petitions to the Commissioner	
123	50	123	50	Petitions related to provisional applications	
126	240	126	240	Submission of Information Disclosure Stmt.	
581	40	581	40	Recording each patent assignment per property (lines number of properties)	
148	710	248	355	Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))	
149	710	249	355	For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))	

Other fee (specify):

Other fee (specify):

*Reduced by Basic Filing Fee Paid

SUBTOTAL (3) (\$ 0.00

Typed or Printed Name FERNANDO A. BORREGO

Registration No. 34,780
(Attorney/Agent)

Telephone (734) 324-6193

Signature 

Date 11/13/03

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen als Katalysatoren.

10 Polyetheralkohole sind wichtige Einsatzstoffe bei der Herstellung von Polyurethanen. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Starter.

15 Als Katalysatoren werden zumeist lösliche basische Metallhydroxide oder Salze eingesetzt, wobei Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat. Nachteilig bei der Verwendung von Kaliumhydroxid als Katalysator ist vor allem, dass bei der Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen zur Bildung von ungesättigten Nebenprodukten kommt, die die Funktionalität der Polyetheralkohole herabsetzen und sich bei der Herstellung von Polyurethanen sehr nachteilig bemerkbar machen.

20 Zur Senkung des Gehaltes an ungesättigten Anteilen in den Polyetheralkoholen und zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anlagerung von Propylenoxid wird vorgeschlagen, als Katalysatoren Multi-, vorzugsweise Doppelmetallcyanidverbindungen, insbesondere Zinkhexacyanometallate, einzusetzen. Diese Katalysatoren werden häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Es gibt eine große Zahl von Veröffentlichungen, in denen derartige Verbindungen beschrieben wurden.

25 Die unter Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen hergestellten Polyetheralkohole zeichnen sich durch einen sehr geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen aus. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz von Multimetallcyanidverbindungen als Katalysatoren besteht in der deutlich erhöhten Raum-Zeit-Ausbeute bei der Anlagerung der Alkylenoxide.

30 Die Herstellung von Polyetherolen mit Hilfe der DMC-Technologie kann sowohl im batchweisen als auch im kontinuierlichen Verfahren erfolgen.

35 Kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren sind bekannt. So beschreibt DD 203 735 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, bei dem eine Startsubstanz, die einen aktivierten DMC-Katalysator enthält, kontinuierlich in einen Rohrreaktor dosiert, im Verlaufe des Rohrreaktors ein- oder mehrmals Alkylenoxid zugegeben und am Ende des Reaktors kontinuierlich der fertige Polyetheralkohol entnommen wird. Bei diesem Verfahren muss in einem

gesonderten Verfahrensschritt in einem anderen Reaktor die aktivierte Startsubstanz erzeugt werden.

5 DD 203 734 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Alkylenox-id-Anlagerungsprodukten, die einen aktivierten DMC-Katalysator enthalten. Bei diesem Verfahren wird zunächst der Katalysator mit Alkylenoxid aktiviert und nach dem Anspringen der Reaktion so lange Alkylenoxid und niedermolekularer Alkohol in den Reaktor dosiert, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist.

10 In WO 97/29146 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren beschrieben, bei dem in einem Reaktor die Anlagerung von Alkylenoxiden an die H-funktionelle Startsubstanz gestartet wird und zu dieser reagierenden Mischung kontinuierlich weitere Startsubstanz und Alkylenoxid dosiert wird. Der fertige Polyetheralkohol wird nach der Anlagerung dem Reaktor ent-
15 nommen.

In WO 98/03571 wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyether-alkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren beschrieben. Dabei wird einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor kontinuierlich Startsubstanz und Alkylenoxid zuge-
20 führt und kontinuierlich der fertige Polyetheralkohol entnommen.

In allen Fällen sind der Start der Reaktion und die Herstellung stationärer Bedingungen im Reaktor aufgrund der starken Exothermie der Reaktion schwierig.

25 Als Startsubstanzen können sowohl Alkohole als auch Alkorylate von Alkoholen ver-wendet werden. Bei niedermolekularen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Sorbitol, Tridekanol-N, kann in der Anfangsphase der Reaktion durch die niedermolekularen Starter eine Ver-
30 giftung des Katalysators auftreten. Werden höhermolekulare Starter verwendet, ins-besondere mit Molmassen oberhalb 300 g/mol, kann ebenfalls eine Schädigung des Katalysators, insbesondere aufgrund von thermischer Belastung während des Reak-tionsstarts, auftreten.

35 Im Falle der kontinuierlichen Dosierung der niedermolekularen Alkohole in den Reaktor muss eine Vergiftung des Katalysators unterbunden werden. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn mit geringen Mengen an DMC-Katalysator gearbeitet wird.

40 Aufgabe der Erfindung war es, das Anfahren von kontinuierlichen Reaktoren zur Her-stellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen so zu gestalten, dass der stationär Zustand im Reaktor schon II ein-gestellt werden kann, ohne dass es, auch bei Einsatz geringer Katalysatorkonzen-trationen, zu einer Deaktivierung des Katalysators kommt.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass am Reaktionsstart eine Vorlagesubstanz und DMC-Katalysator im Reaktor vorgelegt werden, dazu Alkylenoxid in einer definierten Zeit bis zu der Dosiergeschwindigkeit gefahren wird, die beim kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, nach Erreichen dieser Dosiergeschwindigkeit oder parallel zur Alkylenoxiddosierung Startsubstanz in einer definierten Zeit bis zu der Dosiergeschwindigkeit gefahren wird, die beim kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird. Die Dosierung der Alkylenoxide und der Startsubstanz vom Reaktionsstart bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, wird im folgenden auch als Dosierrampe bezeichnet.

Gegenstand der Anmeldung ist demzufolge ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von DMC-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass zu Beginn des Verfahrens

- a) in einem Reaktor zunächst Vorlageprodukt und DMC-Katalysator vorgelegt werden,
- b) Alkylenoxide so zudosiert werden, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 100 bis 3000 Sekunden erreicht wird,
- c) während oder nach Schritt b) Startsubstanz so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 5 bis 500 Sekunden erreicht wird,
- d) nach dem Erreichen des für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors gewünschten Füllstands im Reaktor kontinuierlich Produkt aus dem Reaktor abgenommen wird, wobei gleichzeitig Startsubstanz und Alkylenoxide in einer solchen Menge zudosiert werden, dass der Füllstand im Reaktor konstant bleibt und DMC-Katalysator so zudosiert wird, dass die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors notwendige Katalysatorkonzentration im Reaktor erhalten bleibt.

In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, Startsubstanz und Alkylenoxide parallel zu dosieren. In diesem Fall wird für beide Ströme die gleiche relative Dosierrampe verwendet, d.h. das Verhältnis der beiden Dosierströme ist konstant.

Weiterhin ist es auch möglich, die Dosierung der Startsubstanz so zu beginnen, dass vor dem Erreichen der maximalen Dosiergeschwindigkeit der Alkylenoxide bereits Startsubstanz dosiert wird.

Der Betriebszustand des Reaktors im kontinuierlichen Betrieb wird in folgenden auch als stationärer Zustand bezeichnet. Kennzeichnend für den stationären Zustand ist, dass keine zeitliche Änderung der Prozesszielgrößen, wie Druck, Temperatur sowie Produkteigenschaften, mehr auftritt.

5

Als Vorlageprodukte, die in Schritt a) können inerte Lösungsmittel oder vorzugsweise H-funktionelle Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte H-funktionelle Verbindungen sind ein- oder multifunktionelle Alkohole. Dabei können in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die in Schritt c) eingesetzten Startsubstanzen verwendet werden. Vorzugsweise eingesetzt werden multifunktionelle Umsetzungsprodukte von Alkoholen mit Alkylenoxiden mit einem Molekulargewicht größer 300 g/mol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Vorlageprodukt der Polyetheralkohol eingesetzt, der Endprodukt des Verfahrens ist.

10

15

Als Startsubstanzen werden bevorzugt ein- oder multifunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 400 g/mol eingesetzt. Es kann sich dabei um die gleichen oder um unterschiedliche Verbindungen wie beim Vorlageprodukt handeln. Vorzugsweise werden Glycerin, Sorbitol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol,

20

Dipropylenglykol und deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden eingesetzt.

Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Propylenoxid, Butylenoxid, Ethylenoxid sowie Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Propylenoxid oder Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt.

25

Bei Unterschreiten der Zeiten bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeiten in den Schritten b) und c) kommt es zu einer Schädigung des Katalysators, wahrscheinlich aufgrund der durch die rasche Dosierung bedingten hohen Temperaturen durch spontane Abreaktion des Propylenoxids. Bei einer Überschreitung der Zeiten dauert es lange, bis die Bedingungen im Reaktor so sind, dass das Zielprodukt in einer konstanten Qualität erzeugt wird, so dass in der Startphase nicht-spezifikationsgerechtes Produkt erhalten wird. Der Zeitraum bis zum Erreichen von konstanten Bedingungen im Reaktor wird üblicherweise in der Zahl der für einen stationären Zustand erforderlichen Verweilzeiten angegeben. Die Verweilzeit ist der Quotient aus Reaktionsvolumen (L) und Zulaufgeschwindigkeit (in L/s). Die Verweilzeit gibt also die mittlere Aufenthaltsdauer der Moleküle im Reaktor an. Bei nicht-volumenbeständigen Reaktionen wird die Verweilzeit auf die Eingangsbedingungen in den Reaktor bezogen.

30

35

Bei der Vorlage von Vorlageprodukt und DMC-Katalysator in Schritt a) wird der Reaktor vorzugsweise bis zu einem Füllstand von 20 bis 80 % gefüllt. Nachdem im Verlaufe der Schritte b) und c) im Reaktor ein Füllstand von 100 % erreicht ist, wird die Ablass-

40

einrichtung g öffnet und der Füllstand im Reaktor konstant gehalten. Die Katalysatorkonzentration wird konstant gehalten, indem DMC-Katalysator, vorzugsweise in Form einer Suspension, insbesondere in einem Polyol, nachdosiert wird.

- 5 Nach dem Erreichen der für den stationären Betrieb gewählten Dosiergeschwindigkeiten des Alkylenoxids und der Startsubstanz werden diese üblicherweise nicht mehr verändert. Durch das Verhältnis der beiden Dosiergeschwindigkeiten von Starter und Alkylenoxid wird die Molmasse des fertigen Polyetherols bestimmt. Eine Änderung dieses Verhältnisses während des stationären Zustands im Reaktor kann zu variierenden Produkteigenschaften führen. Eine gleichzeitige Erhöhung beider Dosiergeschwindigkeiten, bei konstantem Verhältnis der beiden Ströme, ist prinzipiell möglich.

- 15 Da mit dem Ablassen von Polyetheralkohol aus dem Reaktor auch Katalysator ausgetragen wird, muss dieser ersetzt werden. Dies erfolgt, indem parallel zum zudosierten Starter und dem Alkylenoxid Katalysator zugesetzt wird. Dabei kann der Katalysator kontinuierlich oder portionsweise zugesetzt werden. Der Katalysator kann in fester Form oder in das in Schritt a) eingesetzte Vorlageprodukt dispergiert zugesetzt werden. Weiterhin bietet es sich an, den Katalysator im Endprodukt zu dispergieren. Aufgrund der differentiellen Katalyse, die bei der DMC-katalysierten Polyolherstellung beobachtet wird, wird eine enge Molmassenverteilung im Endprodukt erreicht. Prinzipiell kann der Katalysator in einem beliebigen H-aciden oder inerten Lösungsmittel dispergiert zugesetzt werden. Somit ist es möglich, den Katalysator in einem beliebigen Propoxylat, welches eine kleinere Molmasse als die Zielmolmasse aufweist, zu dispergieren, sofern die gleiche Starterfunktionalität gegeben ist; es können daher Masterbatch-Katalysatorsuspensionen verwendet werden, mit denen eine Vielzahl von verschiedenen Produkten synthetisiert werden können. Für typische Weichschaumanwendungen würde sich demnach die Verwendung eines Glycerin-Propoxylats mit einer Molmasse von 1000 g/mol anbieten. Für die Herstellung von Diolen würde man demnach den Katalysator zum Beispiel in einem Propoxylat von Dipropylenglykol mit einer Molmasse von 1000 g/mol dispergieren. Weiterhin ist es möglich, den Strom des zugeführten Katalysators zu splitten. Dabei wird jeder Teilstrom zu Anfang wie in Punkt c) beschrieben dosiert. In einer besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform enthalten nicht alle Teilströme der Startsubstanz, in einer bevorzugten Ausgestaltung nur ein Teilstrom der Startsubstanz Katalysator. Diese Ausführungsform ist insbesondere dann von Vorteil, wenn lediglich ein Molmassenaufbau erzielt werden soll, ohne die gleichzeitige Zugabe von niedermolekularen Startern. Bei der Dosierung des Katalysators in den Reaktor ist es nicht erforderlich, diesen vorher zu aktivieren. Die Aktivierung erfolgt unter den Bedingungen des stationären Betriebs in situ im Reaktor.

Die Konzentration DMC-Katalysators liegt zu Beginn der Umsetzung zumelst im Bereich zwischen 50 und 500 ppm. Während des stationären Zustands im Reaktor sollte die Katalysatorkonzentration im Reaktor so geregelt werden, dass der Gehalt an freiem Alkylenoxid im Reaktor unter 10 Gew.-%, bezogen auf den Inhalt des Reaktors, beträgt. Bei einem Überschreiten dieser Menge kann es zu einem verstärkten Auftreten von Nebenreaktionen kommen. Diese äußern sich insbesondere in einem erhöhten Gehalt an sehr hochmolekularen Anteilen im Polyetheralkohol und in einer erhöhten Viskosität. Diese hochmolekularen Anteile führen zu einer drastischen Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften der Polyetheralkohole bei der Herstellung von Schaumstoffen, bis hin zur völligen Unbrauchbarkeit. Bei einem zu hohen Gehalt an Katalysator im System steigen die Produktionskosten.

Wie bereits oben beschrieben, ist der Katalysator in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung im Endprodukt suspendiert. Die Menge an mit dem Katalysator oder separat zudosiertem Endprodukt kann frei gewählt werden. So ist es beispielsweise möglich, die reagierende Mischung, bestehend aus Alkylenoxid, DMC-Katalysator und Starter, beliebig mit Endprodukt, welches sich in der vorliegenden Reaktion aufgrund des Vorliegens der differentiellen Katalyse inert verhält, zu verdünnen. Ein hoher Verdünnungsgrad führt allerdings zur Verringerung der Raum-Zeit-Ausbeute, da letztlich Produkt lediglich im Kreis gefahren wird. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist definiert als produzierte Masse pro Zeit bezogen auf das Reaktorvolumen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Starter vor der Dosierung in den Reaktor auf Temperaturen zwischen 50 und 130°C erwärmt, vorzugsweise auf die Reaktionstemperatur. Diese Erwärmung ist um so vorteilhafter, je geringer die Homogenisierung des Reaktionsgemisches im Reaktor ist und je größer der Reaktor ausgelegt ist. Besonders vorteilhaft ist die Erwärmung des Starters bei der Verwendung von Glycerin, Sorbitol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol als Startsubstanzen. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Ausbildung von primären Hydroxylgruppen am Kettenende, die für viele Anwendungsgebiete der Polyetheralkohole, insbesondere der Herstellung von Blockschaumstoffen, unerwünscht ist, unterdrückt. Außerdem wird die Desaktivierung des Katalysators unterdrückt.

Als Reaktor können die üblichen und bekannten kontinuierlich betriebenen Reaktoren eingesetzt werden. Dies sind insbesondere Strömungsreaktoren, wie Loop-Venturi-Reaktoren, wie sie beispielsweise in EP 419 419 beschrieben sind, oder Strömungsreaktoren mit innenliegendem Wärmetauscher, wie sie in WO 01/62826 beschrieben sind. Weiterhin können Jet-Loop Reaktoren mit internen oder externen Wärmetauschern, wie in PCT/EP01/02033 beschrieben, verwendet werden.

Insbesondere zum Einsatz kommen kontinuierlich betriebene Rührkessel, wie sie beispielsweise in WO 01/62825 beschrieben sind. Der Zulauf und der Ablauf der Produkte sind bei dieser Ausführungsform vorzugsweise über Pumpen geregelt.

- 5 Die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkohole verwendeten Multimetallcyanidverbindungen sind bekannt. Sie haben zumeist die allgemeine Formel (I)



10

wobei

- 15 M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} ,

- M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

- 20 bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

- A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

- 25 X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

- 30 L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide,

bedeuten, sowie

- 35 a , b , c , d , g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

- e die Koordinationszahl des Liganden oder 0 bedeutet,

- f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeutet, sowie

40

- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeutet.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wässrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wässrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, im folgenden auch als Eduktlösungen bezeichnet, versetzt und gegebenenfalls dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt. Solche Katalysatoren sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in EP 862,947 und DE 197,42,978 beschrieben.

Besonders vorteilhaft für den Einsatz als Katalysatoren sind Multimetallcyanidverbindungen, bei deren Herstellung als Cyanometallatverbindung die entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

Die Multimetallcyanidverbindungen haben vorzugsweise einen kristallinen Aufbau. Ihre Partikelgröße liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,1 und 100 µm. Ein besonderer Vorteil der kristallinen DMC-Katalysatoren, insbesondere von solchen, die unter Verwendung von Cyanometallatsäuren hergestellt wurden, besteht in ihrer höheren katalytischen Aktivität. Dadurch kann die Herstellung der Polyetheralkohole mit einer geringeren Menge an Katalysator durchgeführt werden. Die in diesem Fall eingesetzte Menge entspricht zumelst der Menge an Multimetallcyanidverbindungen im fertigen Polyetheralkohol. Auf die aufwendige Abtrennung der Multimetallcyanidverbindungen aus dem Polyetheralkohol nach der Herstellung kann somit verzichtet werden. Es ist jedoch auch möglich, eine größere Menge an Multimetallcyanidverbindungen einzusetzen und nach der Synthese des Polyetheralkohols die Menge der Multimetallcyanidverbindung im Polyol so weit abzureichern, dass der Polyetheralkohol die für die Weiterverarbeitung gewünschte Menge an Multimetallcyanidverbindungen enthält.

Die Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise in Form von Suspensionen eingesetzt, wobei die Multimetallcyanidverbindungen in organischen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, suspendiert werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren bietet es sich an, den Katalysator entweder in einem Zwischenprodukt oder im Endprodukt der Synthese zu dispergieren. Die Katalysatorsuspension sollte Konzentrationen zwischen 0,5 und 10 % aufweisen.

Die Herstellung der Polyetheralkohole erfolgt, wie ausgeführt, indem man Alkylenoxide unter Verwendung der beschriebenen Katalysatoren an H-funktionelle Startsubstanzen anlagert.

Als niedermolekulare Startsubstanzen kommen H-funktionelle Verbindungen zum Einsatz. Insbesondere werden Alkohole mit einer Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 8, eingesetzt. Zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Weichschäume eingesetzt werden, kommen als Startsubstanzen insbesondere Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere von 2 und 3, zum Einsatz.

- Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit. Bei der Anlagerung der Alkylenoxide mittels DMC-Katalysatoren ist es vorteilhaft, zusammen mit oder an Stelle von den genannten Alkoholen deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid, einzusetzen. Derartige Verbindungen haben vorzugsweise eine Molmasse bis 500 g/mol. Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung dieser Umsetzungsprodukte kann mit beliebigen Katalysatoren erfolgen, beispielsweise mit basischen oder Lewis-sauren Katalysatoren; basische Katalysatoren werden nach der Synthese mit geeigneten Methoden (z.B. Kristallisation oder Adsorption) abgetrennt. Die Polyetheralkohole für die Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und 100 mgKOH/g.

- Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole kann nach den bekannten Verfahren erfolgen. So ist es möglich, dass die Polyetheralkohole nur ein Alkylenoxid enthalten. Bei Verwendung von mehreren Alkylenoxiden ist eine sogenannte blockweise Anlagerung, bei der die Alkylenoxide einzeln nacheinander angelagert werden, oder eine sogenannte statistische Anlagerung, bei der die Alkylenoxide gemeinsam zudosiert werden, möglich. Es ist auch möglich, bei der Herstellung der Polyetheralkohole sowohl blockweise als auch statistische Abschnitte in die Polyetherkette einzubauen.

- Vorzugsweise werden zur Herstellung von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen und einem Gehalt an Ethylenoxideneinheiten in der Polyetherkette von maximal 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyetheralkohole am Kettenende einen Propylenoxidblock. Für die Herstellung von Polyurethan-Formweichschaumstoffen werden insbesondere Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen und einem Ethylenoxid-Endblock in einer Menge von < 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet.

- Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt bei den hierfür üblichen Bedingungen, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 150°C, insbesondere zwischen 100 bis 140°C und Drücken im Bereich von 0 bis 20 bar, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar. Die Mischung aus Startsubstanz/Dispergierungspolyol und DMC-Katalysator kann vor Beginn der Alkoxylierung gemäß der Lehre von WO 92/52689 durch Strippen vorbehandelt werden.

- Nach Beendigung der Anlagerung der Alkylenoxide wird der Polyetheralkohol nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, indem die nicht umgesetzten Alkylenoxide sowie leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, üblicherweise durch Destillation, Wasser-

dampf- oder Gasstrippen und/oder anderen Methoden der Desodorierung. Falls erforderlich, kann auch eine Filtration erfolgen.

Der DMC-Katalysator kann im Polyetheralkohol verbleiben. Bei Einsatz einer zu hohen Menge an DMC-Katalysator bei der Herstellung der Polyetheralkohole kann der überschüssige Anteil nach der Umsetzung aus dem Polyetheralkohol entfernt werden. Hierfür sind die üblichen und bekannten Methoden der Reinigung der Polyetheralkohole geeignet, beispielsweise die Filtration, die als Tiefenfiltration oder mittels einer Membran durchgeführt werden kann, oder die Sedimentation, beispielsweise mittels Zentrifugieren.

Die so hergestellten Polyetheralkohole werden, wie beschrieben, vorzugsweise als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt.

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1.1 (Vergleich)

Es wurde ein mit einem Ankerrührer ausgerüsteter Reaktor mit einem Gehalt von 1,3 Litern verwendet, der mit einer Mantelkühlung ausgestattet war. Die Temperatur wurde über einen Temperaturreislauf geregelt, wobei die Reaktortemperatur am Reaktorboden gemessen wurde. Zur Dosierung von Alkylenoxiden, Starter und DMC-Suspension wurden HPLC-Pumpen eingesetzt. Zur Messung der Konzentration an freiem Propylenoxid wurde eine IR-ATR-Sonde der Firma Mettler-Toledo (ReactIR) eingesetzt, welche zuvor auf das vorliegende System kalibriert wurde. Die absoluten Abweichungen in der Bestimmung der Konzentration an freiem Propylenoxid lagen bei ca. $\pm 1\%$.

Zunächst wurden 500 g eines Propoxylats von Dipropylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 1000 g/mol vorgelegt, in dem 200 ppm DMC Katalysator, gemäß der Lehre von Patent EP 862 947, hergestellt als feuchter Filterkuchen mit anschließender Trocknung bei 100°C und 13 mbar bis zur Massenkonstanz, dispergiert wurden. Der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 115°C erwärmt, gleichzeitig wurde der Rührer eingeschaltet, wobei die Drehzahl so gewählt wurde, dass während der gesamten Reaktionsdauer ein Energieeintrag von 2,0 kW/m³ erreicht wurde. Anschließend wurden gleichzeitig Propylenoxid, weiteres Propoxylat von Dipropylenglykol, welches eine Molmasse von 1000 g/mol besaß und hier als Starter fungierte, sowie DMC-Katalysatorsuspension (DMC-Konzentration: 5000 ppm in einem Propoxylat mit der Molmasse 1000 g/mol) dosiert. Die Dosiergeschwindigkeit des Propylenoxids wurde innerhalb von 5 s von 0 auf 7,5 g/min gesteigert; die Dosiergeschwindigkeit des Propoxylats von Dipropylenglykol wurde von 0 auf 2,3 g/min innerhalb von 5 s und die der Katalysatorsuspension von 0 auf 0,2 g/min innerhalb von 5 s gesteigert. Nachdem

im Reaktor 1000 g Produkt enthalten waren, die Kontrolle erfolgte über die Waagensignale der zudosierten Edukte, wurde das Produktablassventil geöffnet und kontrolliert ein Strom von 10 g/min entnommen. Die mittlere Verweilzeit in dem Reaktorsystem lag demnach bei $(1000 \text{ mL}/10 \text{ mL/min}) = 100 \text{ min}$ bei Annahme einer Dichte der Reaktionsmischung von 1 g/mL.

Bei diesem Beispiel wurde ein Molmassenaufbau von 1000 auf 4000 g/mol realisiert. Es konnte beobachtet werden, dass während der Reaktion starke Temperaturspitzen bis 150°C auftraten, ebenso starke Regelschwankungen. Im Reaktor wurden Konzentrationen an freiem Propylenoxid bis 25 % erreicht.

Dem Produktstrom wurden Proben alle 100 Minuten über eine Dauer von 2500 min (= 41 h) entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag bei 28,84 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 4000 g/mol entspricht. Nach 20 Verweilzeiten (d.h. 33 h) war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag zwischen 813 und 835 mPas bei 25°C.

Als Ursache für die hohe Viskosität können Schädigungen des Katalysators aufgrund der Temperaturspitzen sowie die schwierige Regelung des Systems angenommen werden. Da die unruhige Reaktion auch nach 20 Verweilzeiten noch auftrat, fand eine permanente Schädigung auch des frisch dosierten Katalysators statt, vermutlich wegen der Temperaturschwankungen.

Beispiel 1.2 (Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.1, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 7200 Sekunden.

Die maximale Temperatur lag bei 116°C.

Die Konzentration an freiem Propylenoxid im Reaktor war kleiner als 1 %, bestimmt mittels ATR-IR-Messungen.

Dem Produktstrom wurden alle 100 Minuten über eine Dauer von 2500 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 22 Verweilzeiten bei 28,21 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 4000 g/mol entspricht. Die Proben, die nach mehr als 18 Verweilzeiten gezogen wurden, besaßen eine weitgehend konstante Produktviskosität von ca. $620 \pm 7 \text{ mPas}$ bei 25°C.

Als Ursache für die lange Zeit, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde, kann die zu langsame Aktivierung des Anfangs vorliegenden des Katalysators angenommen werden. Dadurch dauerte es lange, bis die erforderliche Aktivität erreicht wurde.

Beispiel 1.3 (erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.1, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 600 Sekunden.
Dem Produktstrom wurden alle 10 Minuten über eine Dauer von 1000 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 10 Verweilzeiten bei 28,95 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 4000 g/mol entspricht. Nach 5 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag bei 818 ± 8 mPas bei 25 °C.

Dieses Beispiel zeigt, dass bei erfindungsgemäßer Dosierrampe der stationäre Zustand schnell erreicht wird (nach 500 Minuten), so dass sich ein wirtschaftlicher Betrieb erreichen lässt.

15

Beispiel 1.4 (Vergleich)

Es wurde ein Reaktor wie in Beispiel 1.1 verwendet, welcher zusätzlich über eine Dosierung von monomerem Dipropylenglykol mittels HPLC-Pumpen verfügte. Es wurden 500 g eines Propoxylats von Dipropylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol vorgelegt, in die 300 ppm DMC-Katalysator dispergiert wurde. Der Katalysator wurde gemäß der Lehre von EP 862 947 hergestellt. Nach der Temperierung auf 115°C und der Einstellung der Rührerleistung auf einen Wert von 2,0 kW/m³ wurden gleichzeitig Propylenoxid (Dosierung: 0 auf 4,67 g/min in 5 s), Dipropylenglykol (Dosierung: 0 auf 0,33 g/min in 5 s), Propoxylat von Dipropylenglykol mit einer Molmasse von 2000 g/mol (Dosierung: 0 auf 4,7 g/min in 5 s) sowie DMC-Suspension (Konzentration: 5000 ppm, dispergiert in einem Propoxylat von Dipropylenglykol mit einer Molmasse von 2000 g/mol, Dosierung: 0 auf 0,3 g/min in 5 s) dosiert. Nachdem 1000 g Reaktionsgemisch im Reaktor vorhanden waren, wurde das Ablassventil geöffnet und es wurde Produkt mit 10 g/min entnommen.

30

Es wurde eine unruhige Reaktion beobachtet, die mit starken Temperaturstößen und zeitweiligem Einschlafen der Reaktion verbunden war. Es wurde kein stationärer Zustand erreicht.

35

Dem Produktstrom wurden alle 100 Minuten bis zu einer Reaktionsdauer von 3000 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag bei 56,4 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 2000 g/mol entspricht. Nach 25 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag zwischen 324 und 344 mPas bei 25°C).

40

Beispiel 1.5 (Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.5, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Dipropylenglykol, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 8000 Sekunden.

Dem Produktstrom wurden alle 100 Minuten bis zu einer Reaktionsdauer von 2500 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 24 Verweilzeiten bei 55,2 mg KOH/g. Nach 23 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag bei 333 ± 11 mPas bei 25°C.

Beispiel 1.6 (Erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.5, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Dipropylenglykol, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 400 Sekunden.

Dem Produktstrom wurden Proben bis hin zu einer Reaktionsdauer von 1500 Minuten entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 10 Verweilzeiten bei 54,8 mg KOH/g. Nach 6 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag bei 331 ± 8 mPas bei 25°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von DMC-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass zu Beginn des Verfahrens
- 5 a) in einem Reaktor zunächst Vorlageprodukt und DMC-Katalysator vorgelegt werden,
- b) Alkylenoxid so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von
- 10 100 bis 3000 Sekunden erreicht wird,
- c) während oder nach Schritt b) Startsubstanz so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 5 bis 500 Sekunden erreicht wird,
- 15 d) nach dem Erreichen des für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors gewünschten Füllstands im Reaktor kontinuierlich Produkt aus dem Reaktor abgenommen wird, wobei gleichzeitig Startsubstanz und Alkylenoxide in einer solchen Menge zudosiert werden, dass der Füllstand im Reaktor konstant bleibt und DMC-Katalysator so zudosiert wird, dass die für den
- 20 kontinuierlichen Betrieb des Reaktors notwendige Katalysatorkonzentration im Reaktor erhalten bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt inerte Lösungsmittel oder H-funktionelle Verbindungen eingesetzt werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt ein- oder mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt mehrfunktionelle Umsetzungsprodukte von Alkoholen mit Alkylenoxiden mit einem
- 30 Molekulargewicht größer 300 g/mol eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt der Polyetheralkohol eingesetzt, der Endprodukt des Verfahrens ist, eingesetzt
- 35 wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Startsubstanz ein- oder mehrfunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von 62 bis
- 40 400 g/mol eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenoxide Propylenoxid, Butylenoxid, Ethylenoxid sowie Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenoxide Propylenoxid oder Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt werde.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der niedermolekulare Starter vor der Dosierung in den Reaktor auf Temperaturen zwischen 50 und 130°C erwärmt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor in Schritt a) bis zu einem Füllstand von 20 bis 80 % gefüllt wird.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des DMC-Katalysators zu Beginn der Umsetzung im Bereich zwischen 50 und 500 ppm liegt.

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Zusammenfassung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von DMC-Katalysatoren, wobei zu Beginn des Verfahrens
- a) in einem Reaktor zunächst Vorlageprodukt und DMC-Katalysator vorgelegt werden,
 - 10 b) Alkylenoxid so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 100 bis 3000 Sekunden erreicht wird,
 - c) während oder nach Schritt b) Startsubstanz so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 5 bis 500 Sekunden erreicht wird,
 - 15 d) nach dem Erreichen des für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors gewünschten Füllstands im Reaktor kontinuierlich Produkt aus dem Reaktor abgenommen wird, wobei gleichzeitig Startsubstanz und Alkylenoxide in einer solchen Menge zudosiert werden, dass der Füllstand im Reaktor konstant bleibt und
 - 20 DMC-Katalysator so zudosiert wird, dass die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors notwendige Katalysatorkonzentration im Reaktor erhalten bleibt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.